

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87391

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08G 77/14	NUG		C08G 77/14	NUG
G03F 7/004	503		G03F 7/004	503
7/029			7/029	
7/039	501		7/039	501
7/075	511		7/075	511

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-270580

(22)出願日 平成7年(1995)9月25日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 土谷 純司

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

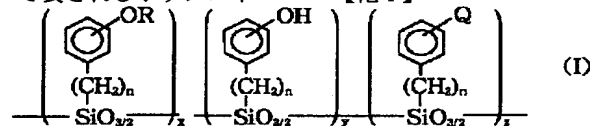
(54)【発明の名称】 ポリシロキサン化合物及びポジ型レジスト材料

(57)【要約】

【解決手段】 下記一般式(I)で表されるポリシロキ

サン化合物。

【化1】



(式中、Rは、 $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}^2- \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$ もしくは $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ であって、

このとき、R¹、R²は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、R³は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、Qは酸不安定基である。x、y、zは、x+y+z=1となる数であり、x及びyが0になることはない。また、nは1～3の整数である。)

【効果】 本発明のポリシロキサン化合物は、ポジ型レジスト材料のアルカリ可溶性ポリマーとして有用であり、特に2層レジスト材料の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト材料におけるアルカリ可溶性ポリマーとし

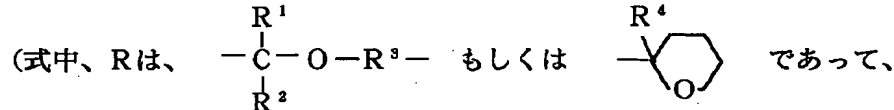
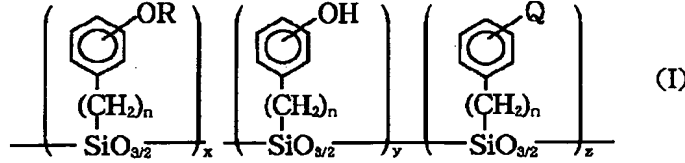
て使用されて、下層界面に裾ひき現象が生じたり、シリコンレジスト膜表面に表面難溶層が生じるといった問題を解消し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるポリシロキ

サン化合物。

【化1】



このとき、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、 R^3 は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、Qは酸不安定基である。 x 、 y 、 z は、 $x+y+z=1$ となる数であり、 x 及び y が0になることはない。また、 n は1～3の整数である。)

【請求項2】 請求項1に記載のポリシロキサン化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

【請求項3】 請求項1に記載のポリシロキサン化合物と、照射される放射線的作用により分解して酸を発生する酸発生剤の2成分を含むアルカリ水溶液で現像可能なポジ型レジスト材料。

【請求項4】 酸発生剤が、下記一般式

 $(\text{R})_p\text{J M}$

(式中、Rは同一又は異種の芳香族基又は置換芳香族基を示し、Jはスルホニウム又はヨードニウムを示し、Mは置換又は非置換のアルキル又はアリールスルホネートを示し、 p は2又は3である。)で示されるオニウム塩である請求項3記載の材料。

【請求項5】 更に溶解阻止剤を添加した請求項3又は4記載の材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2層レジスト法に用いることが可能で、微細加工技術に適したポジ型レジスト材料の主ポリマーとして有用なポリシロキサン化合物及び遠紫外線、電子線やX線などの高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成のできる、微細加工技術に適したポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているが、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度限界に近づきつつある。g線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光では、お

およそ0.5 μm のパターンルールが限界とされており、これらを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当となる。しかし、LSIの試作は、既にこの段階までできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】イトー(Ito)らが、ポリヒドロキシシチレンのOH基をtert-ブチルカルボニル基(t-Boc基)で保護したPBOCSTという樹脂に、オニウム塩の酸発生剤を加えた化学増幅型のレジスト材料を提案して以来、種々の高感度で高解像度のレジスト材料が開発されている。

【0004】しかし、化学増幅型レジスト材料は高感度で高解像性であることが知られているが、微細な高アスペクト比のパターンを形成することは、パターンの機械的強度から困難であった。

【0005】また、このようにポリヒドロキシシチレンをベース樹脂にした遠紫外線、電子線及びX線に感度を有する化学増幅型レジスト材料は、従来数多く発表されているが、いずれも単層であり、未だ基板段差の問題、基板からの光反射の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、実用に供することが難しい現状である。

【0006】ところで、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れている。この場合、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基などの親水基を有するシリコン系ポリマーが必要となるが、このシリコンに直接ヒドロキシ基が付いたシラノールは酸により架橋反応を生じるため、化学増幅型ポジ型レジスト材料への適用は困難であった。

【0007】一方、安定なアルカリ可溶性シリコンポ

リマーとしてポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンがあり、そのフェノール性ヒドロキシ基の一部を t -Boc 基で保護した材料は、酸発生剤との組み合わせで化学増幅型のシリコン系ポジ型レジスト材料になることが知られている（特開平6-118651号公報、S P I E V o l . 1 9 5 2 (1 9 9 3) 3 7 7 など）。

【0008】しかしながら、これらポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのヒドロキシ基の一部を t -Boc 基で保護したシリコンポリマーをベースとしたレジスト材料は、下層膜との界面に裾ひきの現象が生じたり、上層のシリコン系レジスト膜に表面難溶層が生じやすいといった問題を有している。この裾ひきや表面難溶層は、レジスト膜のパターンの寸法精度を制御できなくするため微細加工に適さない。

【0009】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、特に2層レジスト材料における化学増幅型シリコー

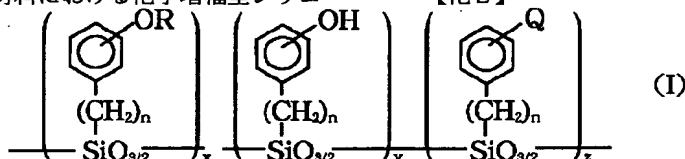
ン系ポジ型レジスト材料の成分として使用した場合、下層界面に裾ひきの現象が生じ難く、シリコン系レジスト膜表面に表面難溶層を生じ難い、ポリシロキサン化合物及びこのポリシロキサン化合物を含有するレジスト材料を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を行った結果、後述する方法により下記一般式（I）で示される新規なポリシロキサン化合物が得られると共に、これをポジ型レジスト材料のベースポリマーに使用することにより、シリコン系レジスト材料と下層界面に裾引きの発現が無く、且つ膜表面に難溶層が生じなくなることを見出した。

【0011】

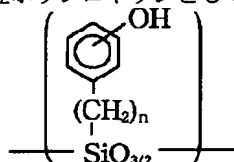
【化2】



（式中、Rは、 $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}^3- \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$ もしくは $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ であって、

このとき、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、 R^3 は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、Qは酸不安定基である。 x 、 y 、 z は、 $x+y+z=1$ となる数であり、 x 及び y が0になることはない。また、 n は1～3の整数である。）

【0012】即ち、一般に、ポリシロキサンがポジ型レジスト材料として使用されるためには、ポリシロキサン骨格がアルカリ可溶性であって、アルカリ可溶性の官能基を酸に不安定な保護基で保護したものとなる。安定に供給されるアルカリ可溶性ポリシロキサンとしては、例



【0014】一方、アルカリ可溶性の官能基、すなわち、この場合、水酸基を保護するための酸に不安定な保護基としては、 t -Boc基が挙げられ、このような点からポジ型レジスト材料に用いられるポリシロキサン化

えば下記式（II）で示される単位からなる、ポリ（ p -ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン）が挙げられる。

【0013】

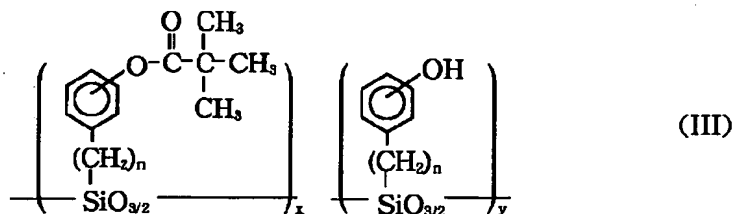
【化3】

（II）

合物としては、下記式（III）で示されるものが使用される（特開平6-118651号公報）。

【0015】

【化4】



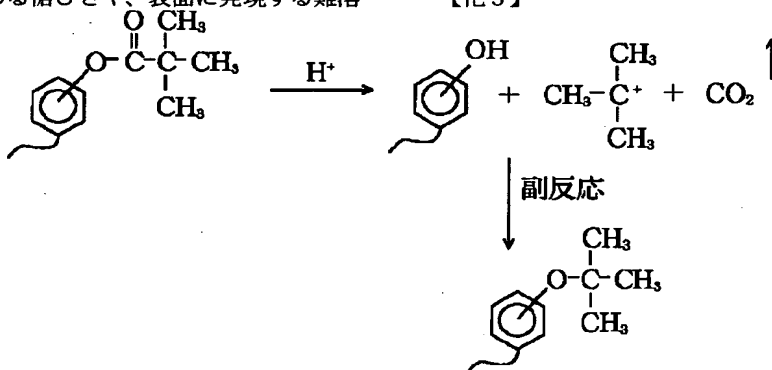
【0016】ここで、保護基として用いられたt-Boc基は、エネルギー線の照射によって酸発生剤から生じる酸の作用により脱離し、ポリシロキサンはアルカリ可溶性となり、現像可能となる。

【0017】このような状況において、本発明者らは、2層レジスト法に用いられるシリコン系レジスト材料と下層との界面に生じる裾ひきや、表面に発現する難溶

層の問題を解決するため鋭意検討したところ、上述のt-Boc基のレジスト膜中での脱離反応において、下記のような副反応が生じていることをFT-IRによる分析などから確認し、その副反応が、裾ひきや、表面難溶層の発現に起因していることを見出した。

【0018】

【化5】



【0019】すなわち、t-Boc基が酸で脱離して生じたtert-ブチルカチオンがフェノール性水酸基へ再反応することより、フェノール性水酸基が再度保護された形となり、所望のアルカリ可溶性が阻害されるため、下層と界面で裾ひき、膜表面で難溶層を発現することを確認した。

【0020】また、t-Boc基は、種々の水酸基の保護基の中で酸による脱離の活性化エネルギーが極めて高く、脱離しにくい保護基の一つである。そのため、t-Boc基の脱離には、トリフルオロメタンスルホン酸のような強酸が必要となる。トリフルオロメタンスルホン酸以外の弱酸を用いた場合、脱離反応の進行を促すことができず、レジストの感度が悪くなる問題が生じる。

【0021】レジスト膜中で、t-Boc基の脱保護基のために生じるトリフルオロメタンスルホン酸は、下層膜へ拡散したり、下層膜からのコンタミネーションによる失活が生じたりするため、下層との界面において、酸濃度が低下するため、脱保護基反応は十分に進行せず、アルカリ可溶性にならない部分が生じ、裾ひきを発現する。一方、レジスト膜表面では、トリフルオロメタンスルホン酸は、蒸散したり、大気からのコンタミネーションによって失活したりするため、レジスト膜表面でも酸

濃度が低下し、このため脱保護基反応が十分に進行せず、アルカリ可溶性にならない部分が生じ、表面難溶層を発現する。

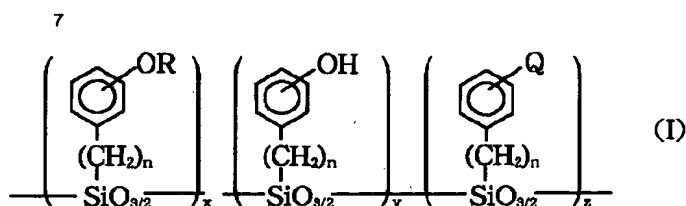
【0022】そこで、本発明者らは、t-Boc基を持つポリシロキサンのように再反応を起さず、且つ脱離反応性に優れたポリシロキサンを探索した結果、上記一般式(1)で示されるポリシロキサン化合物がアルカリ可溶性ポリマーとして優れることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0023】従って、本発明は、上記一般式(1)で表されるポリシロキサン化合物、及びこのシロキサン化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料を提供する。この場合、この式(1)のポリシロキサン化合物は、照射される放射線の作用により分解して酸を発生する酸発生剤と併用することが有効であり、またレジスト材料には、必要により溶解阻止剤を添加することができる。

【0024】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明は下記一般式(1)で示されるポリシロキサン化合物を提供する。

【0025】

【化6】



(式中、Rは、(i) $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$ もしくは (ii) $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ であって、

このとき、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、 R^3 は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、Qは酸不安定基である。 x 、 y 、 z は、 $x + y + z = 1$ となる数であり、 x 及び y が0になることはない。また、 n は1～3の整数である。)

【0026】上記(i)、(ii)の基は、一般にアセタール基と呼ばれる保護基であり、特に後者は、環状アセタールと呼ばれる保護基であって、 $t\text{-Boc}$ 基よりも脱離の際の活性化エネルギーが極めて低く、脱離しやすい保護基である。脱離しやすい保護基であるため、脱離に使用できる酸は、弱酸の選択も可能となる。また、拡散、蒸散しにくい酸やコンタミネーションによる失活にも耐え得る酸を選択することができる。更に、上記ア

セタール基は、 $t\text{-Boc}$ 基とは異なり、脱離後の再反応も生じにくい。ため、下層との界面での堀ひきや、膜表面での難溶層の発現の問題を解決できるものである。

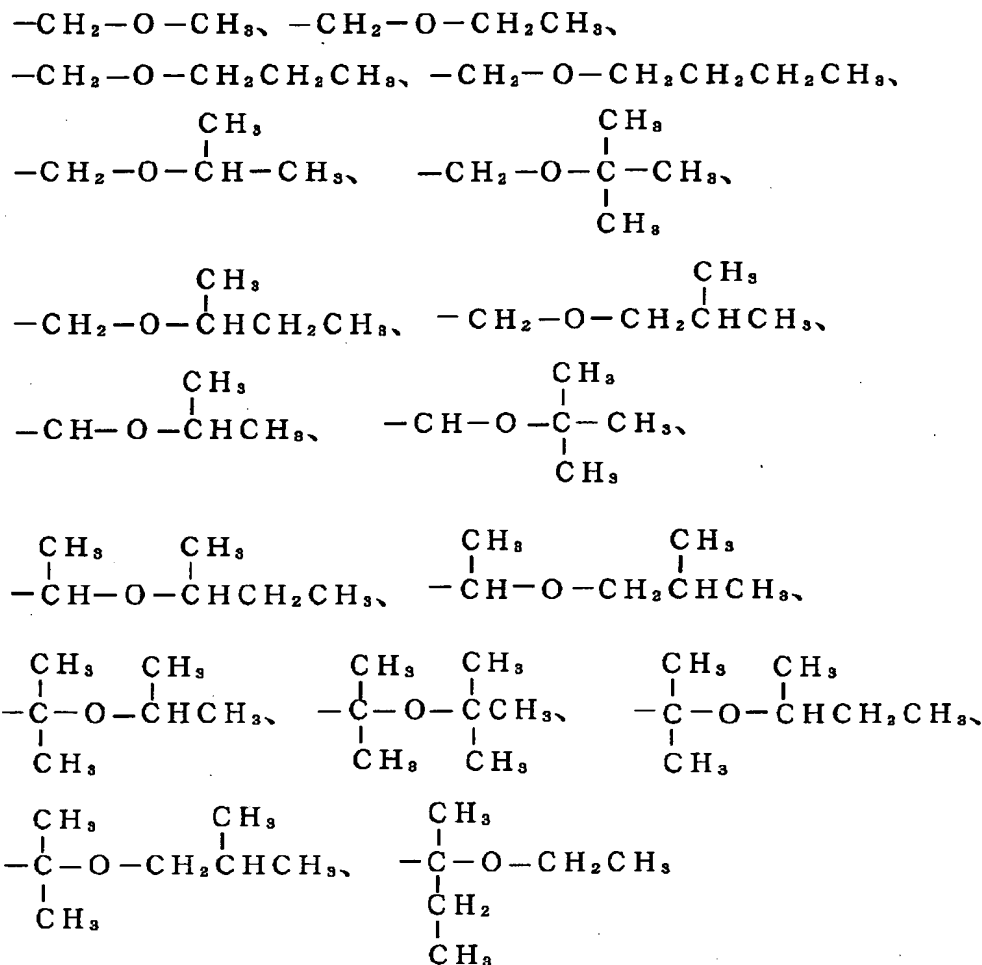
【0027】ここで、上記(i)の基の好ましいものとしては下記のことを挙げることができる。

【0028】

【化7】

9

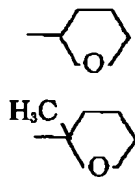
10



【0029】また、(ii)の環状アセタールの例として下記のものゝ挙げられる。

【0030】

【化8】



【0031】更に、Qは酸不安定基であり、具体的にはtert-ブチルカルボニル基、tert-ブチルカルボニルメチル基、tert-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

【0032】なお、上記R¹、R²、R³のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等が挙げられる。

【0033】x、y、zは、x>0、y>0、z≥0

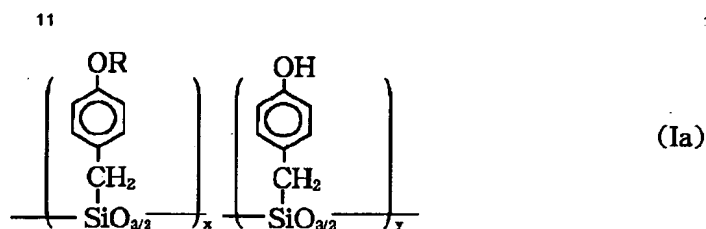
で、x+y+z=1を満足する数であるが、xは0.05以上0.8以下、特に0.1以上0.5以下が好ましい。xが0.05未満であると膜減りが大きすぎ、0.8より大きいと解像力が低下する場合がある。また、zは0以上0.5以下であることが好ましく、0.5より大きいと表面難溶層が生じたり、下層レジスト界面で掘ひきが生じるおそれがある。

【0034】また、式(I)のポリシロキサン化合物の重量平均分子量は、5,000~50,000が好ましく、特に5,000~10,000が好ましい。分子量が5,000未満であると反応制御が困難なため所望のポリマーが得られず、50,000を超えるとレジスト汎用溶剤に不溶となる。

【0035】上記式(I)のポリシロキサン化合物のうち、例えばn=1、z=0である下記ポリシロキサン(Ia)は下記方法によって製造することができる。

【0036】

【化9】

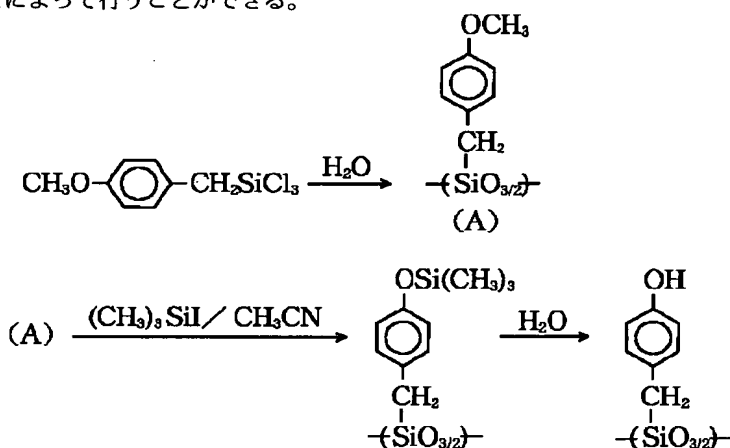


【0037】すなわち、下記反応式に示したように、まず、p-メトキシベンジルクロルシランの加水分解を行い、その加水分解縮合物を更に熱縮合して得られるポリシロキサン(A)を、その主鎖末端のシラノール基保護及びフェノール性水酸基の保護を行ったメチル基のトリメチルシリル化のためにトリメチルシリルアイオダイドと反応させる。このトリメチルシリル化反応は、上記ポリシロキサン(A)をアセトニトリルなどの有機溶剤に溶解し、この有機溶液中にトリメチルシリルアイオダイドを滴下し、反応温度を20~30℃とし、反応時間を8~10時間とすることによって行うことができる。

【0038】次いで、加水分解を行い、フェノール性の水酸基を保護しているトリメチルシリル基を脱離し、フェノール性水酸基を生じさせ、ポリ(p-ヒドロキシベンジル)シルセスキオキサンを得る。ここで、加水分解条件は脱シリル化の公知の条件を採用することができ、例えば水冷下、発熱に注意しながら30~45℃の温度で水を添加することによって、ポリ(p-ヒドロキシベンジル)シルセスキオキサンを得ることができる。

【0039】

【化10】

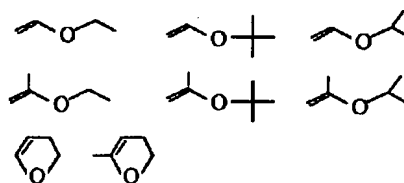


【0040】次に、ポリ(p-ヒドロキシベンジル)シルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をアセタール化して保護するが、上記(i)の基-CR¹R²OR⁵中のR¹, R²が共に水素原子の場合は、塩基存在下、C1-CH₂-O-R³のようなクロルメチルエーテルを反応させることによって、アセタール化できる。このとき、塩基はシロキサン結合を切断しない程度のものが好ましく、Na₂CO₃などを好ましく用いることができる。

【0041】一方、上記(i)の基-CR¹R²OR⁵中のR¹, R²がアルキル基の場合や、上記(ii)の環状アセタールの場合、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムp-トルエンスルホネートといった、酸性触媒存在下、相当するビニルエーテル類を反応させることで得ることができる。すなわち、使用できるビニルエーテル類として、下記のものが挙げられる。

【0042】

【化11】



【0043】また、n=2又は3、z=0のポリシロキサン化合物の場合も、それに応じたクロルシランを用いて同様に製造することができる。

【0044】なお、上記式(I)のx、即ちアセタール化率は、クロルメチルエーテルもしくはビニルエーテルの反応添加量により容易に調整することができる。

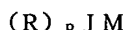
【0045】また、ポリ(p-ヒドロキシベンジル)シルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部に酸不安定基を導入する場合には、以下のように行う。即ち、tert-ブトキシカルボニル化の場合には、ピリジン溶液中で二炭酸ジtert-ブチル反応させることにより容易に行うことができ、tert-ブトキシカルボニル化の場合には、tert-ブチルプロモ酢酸エステルと炭

酸カリウムのような塩基存在下で反応させることができる。これらは、上述のアセタール化の前後どちらでも行うことができる。

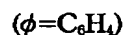
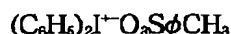
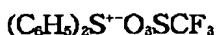
【0046】また、tert-ブチル化の場合には、無水トリフルオロ酢酸存在下、tert-ブチルアルコールと反応させることにより行い、トリメチルシリル化の場合には、塩基存在下、トリメチルシリルクロライドと反応させることにより行う。これらは、反応系が酸性条件になる可能性があり、アセタール基が反応中脱離するおそれがあるので、アセタール化を後に行うことが好ましい。トリメチルシリル化においては、ヘキサメチルジシラザンを用いることにより、反応後処理を容易にできるので好ましく使用できる。

【0047】テトラヒドロキシピラニル化の場合には、上述のアセタール化の際にビニルエーテル類と同時にジヒドロピランを反応させることにより得ることができる。

【0048】本発明のポジ型レジスト材料は、上記式(Ⅰ)のポリシロキサン化合物(ポリシルセスキオキサン)をアルカリ可溶性ポリマーとして使用するが、この



(式中、Rは同一又は異種の芳香族基又は置換芳香族基を示し、Jはスルホニウム又はヨードニウムを示し、Mは置換又は非置換のアルキル又はアリールスルホネート基を示し、pは2又は3である。)で示されるオニウム塩が好ましく用いられる。



【0053】しかしながら、これらのいずれの酸発生剤も、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、エトキシ-2-プロパノール等のレジスト材料の塗布に汎用で好適な溶媒に対して溶解性が低く、このため、レジスト材料中に適量を配合することが困難な場合がある。また、溶媒に対する溶解性が高いものであっても、ポリシロキサン化合物との相溶性が悪いため、良好なレジスト膜を形成することが困難であること、及び光照射後の熱処理を行うまでの間に、経時的な感度変化やパターン形状の変化が生じ易い欠点のあるものもある。特に相溶性が悪い酸発生剤の場合、レジスト膜中での分布を生じ、パターン表面においてオーバーハングが観察されることがある。化学増幅ポジ型レジスト材料においては、レジスト膜表面において酸が失活するあるいは表面に酸発生

場合、このポジ型レジスト材料は更に酸発生剤を含む2成分系、酸発生剤と溶解阻止剤を含む3成分系として調製し得る。

【0049】この場合、上記式(Ⅰ)のポリシロキサン化合物の配合量は、2成分系、3成分系の両者とも他成分と併せた全配合量に対し、55% (重量%、以下同様)以上、特に80%以上が好ましい。配合量が55%未満では、レジスト材料の塗布性が悪かったり、レジスト膜の強度が悪かったりする場合がある。

【0050】本発明のレジスト材料においては、遠紫外線、電子線、X線等の照射される高エネルギー線に対し分解して酸を発生する酸発生剤を配合することができるが、かかる酸発生剤として、オキシムスルホン酸誘導体、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸誘導体、ナフトキノン-4-スルホン酸誘導体、2,4-ビストリクロロメチル-6-アリール-1,3,5-トリアジン誘導体、 α , α' -ビスアリールスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。しかしながら、これらの酸発生剤は高感度なレジスト材料を得ることができない場合があり、このため下記一般式(Ⅳ)



【0051】かかるオニウム塩の例としては下記式で示される化合物が挙げられ、これらを用いることができる。

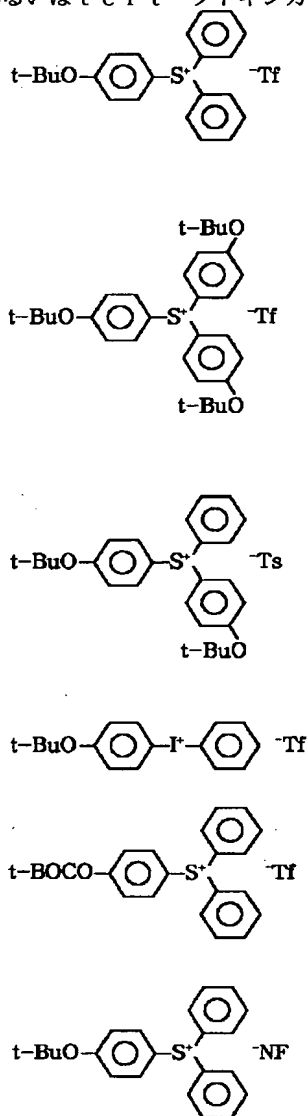
【0052】

【化12】

剤がなくなることにより、このような現象をよく生じる。

【0054】従って、更に好ましく用いられる酸発生剤のオニウム塩として、上記一般式(Ⅳ)のRの少なくとも一つがR'₃CO= (R'は炭素数1~10のアルキル基、アリール基等の置換又は非置換の一価炭化水素基)で示されるtert-アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、あるいはtert-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたフェニル基のオニウム塩が好ましく用いられる。これらのオニウム塩は汎用なレジスト溶剤に容易に溶解し、かつシリコンポリマーとの相溶性が良いことだけでなく、露光後の溶解性が優れることが特長で、パターンが基板に対し垂直に形成できる。このとき、一般式(Ⅳ)のRの少なくとも

一つはtert-アルコキシフェニル基、tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル基、あるいはtert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル基であるため、露光そして熱処理時にフェノール性水酸基もしくはカルボン酸を生じ、このため露光後の溶解性が改善される。一般にオニウム塩は溶解阻害効果を示すが、これらのオニウム塩は露光後、溶解促進効果を有する。このため、露光前後の溶解速度差を大きくできるので好ましく使用される。tert-アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、あるいはtert-ブトキシカル



(式中、Tfはp-トリフルオロメタンスルホネート、Tsはp-トルエンルホネートを示し、t-Bocはtert-ブトキシカルボニル基、NFはノナフルオロブタンスルホネート基を示す。)

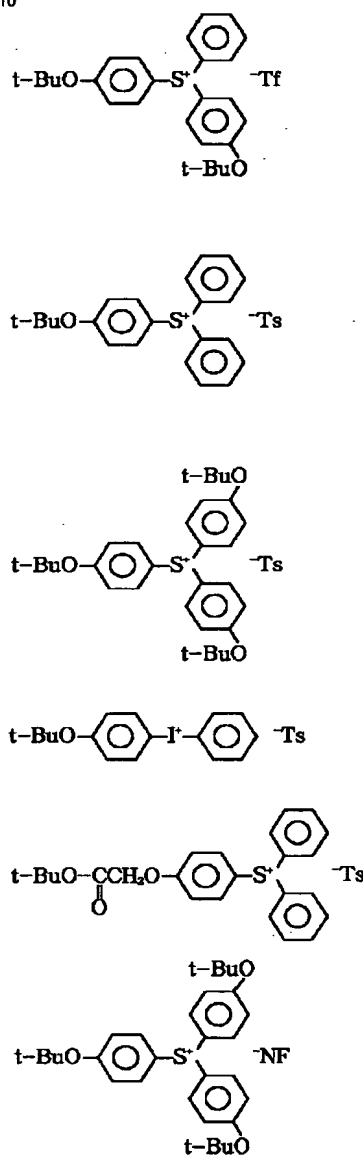
【0057】上記酸発生剤の含有量は、0.5～15%、特に1～10%が好適である。0.5%未満でもポ

ボニルメトキシ基で置換されたRの数が多いほど溶解性が優れる傾向にある。

【0055】上記一般式(IV)のRの少なくとも一つがtert-アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、あるいはtert-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたオニウム塩の例としては、下記式で示される化合物が挙げられる。

【0056】

【化13】



ジ型のレジスト特性を示すが、感度が低い。酸発生剤の含量が増加すると、レジスト感度は高感度化する傾向を示し、コントラスト(γ)は向上し、15%より多くてもポジ型のレジスト特性を示すが、含量の増加による更なる高感度化が期待できないこと、オニウム塩は高価な試薬であること、レジスト内の低分子成分の増加はレジ

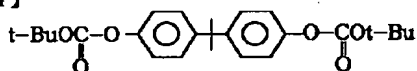
スト膜の機械的強度を低下させること、また酸素プラズマ耐性も低下すること等により、オニウム塩の含量は15%以下が好適である。

【0058】本発明のレジスト材料は、一般式(I)で示されるポリシロキサン化合物と酸発生剤からなる2成分系レジスト材料として使用できるばかりでなく、必要に応じて溶解阻止剤を添加した3成分系レジスト材料としても使用できる。

【0059】このような溶解阻止剤としては、公知の3成分系レジスト材料と同様のものを使用することができ、例えば下記式で示されるビスフェノールAのOH基をt-Boc化した材料や、フロログルシンやテトラヒドロキシベンゾフェノン等をt-Boc化したものなどを用いることができる。

【0060】

【化14】



【0061】溶解阻止剤の含量は、40%以下がよく、特に10~30%とすることが好ましい。40%より多くては、レジスト膜の酸素プラズマ耐性が著しく低下するため、2層レジストとして使用できなくなる。

【0062】本発明においては、上記成分に加えて更に窒素含有化合物を配合することが好ましい。窒素含有化合物としては、N-メチルアニリン、トルイジン、N-メチルピロリドンなど室温で液体のものと、アミノ安息香酸、フェニレンジアミンなど室温で固体のものがあ。液体のものは概して沸点が低いいため、レジスト膜のプリベークの時に蒸発し、有効に働かない場合がある。このため、この中ではo-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミンが好ましく使用できる。

【0063】上記窒素含有化合物の配合量は、レジスト組成物全体重の0.01~1%が好ましく、特に0.1~0.5%が好ましい。0.01%未満では窒素含有化合物の添加の効果は得られにくく、1%以上では感度の著しい低下が生じるため好ましくない。

【0064】本発明のレジスト材料は、上記ポリシロキサン化合物(I)、更に酸発生剤、窒素含有化合物、溶解阻止剤などを有機溶媒に溶解することによって調製できるが、有機溶媒としては、これらの成分が十分に溶解され、かつレジスト膜が均一に広がるものが好ましく、具体的には酢酸ブチル、キシレン、アセトン、セロソルブアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸メチル、乳酸プロピル、乳酸

ブチルなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、その1種を単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なおこの有機溶媒の配合量は、上記成分の総量の数倍量とすることが好適である。

【0065】なお、本発明のレジスト材料には、更に界面活性剤などを配合することは差し支えない。

【0066】本発明のレジスト材料を用いたパターン形成は、例えば以下のようにして行うことができる。まず、基板上に本発明のレジスト溶液をスピン塗布し、プリベークを行い高エネルギー線を照射する。この際、酸発生剤が分解して酸を生成する。PEB(Post Exposure Bake)を行うことにより、酸を触媒として酸不安定基が分解し、溶解阻止効果が消失する。次いでアルカリ水溶液で現像し、水でリンスすることによりポジ型パターンを形成することができる。

【0067】また、本発明レジスト材料は式(I)のポリシロキサン化合物をベース樹脂としたことにより、酸素プラズマエッチング耐性に優れているので2層レジスト法に有用である。

【0068】即ち、基板上に下層レジスト膜として厚い有機ポリマー層を形成後、本発明のレジスト材料溶液をその上にスピン塗布する。上層の本発明のレジスト膜は上記と同様の方法でパターン形成を行った後、エッチングを行うことにより下層レジスト膜が選択的にエッチングされるため、上層のレジストパターンを下層に形成することができる。

【0069】下層レジスト材料には、ノボラック樹脂系ポジ型レジスト材料を使用することができ、基板上に塗布した後、200℃で1時間ハードベークすることにより、本発明のレジスト材料とのインターミキシングを防ぐことができる。

【0070】

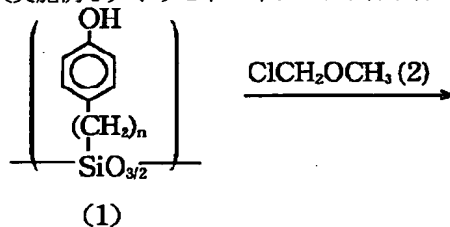
【発明の効果】本発明のポリシロキサン化合物は、ポジ型レジスト材料のアルカリ可溶性ポリマーとして有用であり、特に2層レジスト材料の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト材料におけるアルカリ可溶性ポリマーとして使用されて、下層界面に裾ひき現象が生じたり、シリコンレジスト膜表面に表面難溶層が生じるといった問題を解消し得る。

【0071】また、本発明のポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有し、また、酸素プラズマエッチング耐性に優れているため、下層レジスト膜の上に本発明のレジスト膜を塗布した2層レジスト膜は、微細なパターンを高アスペクト比で形成し得るといった特徴も有する。

【0072】

【実施例】以下、実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、下記の例で分子量は重量平均分子量である。

【0073】【実施例1】ポリヒドロキシベンジルシル

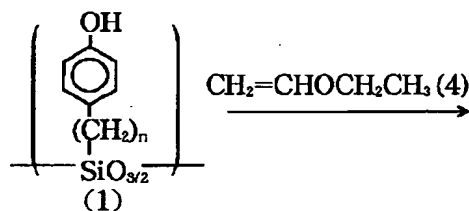
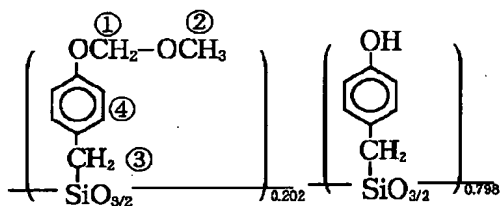


上記単位からなるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン (1) (分子量; 5,000) 25 g (ヒドロキシベンジル基: 0.16 mol 相当) をクロロホルム 200 g に溶解し、触媒のメチルトリ n-オクチルアンモニウムクロライド 0.6 g 及び炭酸ナトリウム 40 g/水 160 g の水溶液を加え、撹拌した。クロロメチルエーテル (2) 77 g (0.96 mol) /クロロホルム 100 g 溶液を室温で2時間かけて添加した。その後、室温で6時間、撹拌熟成を行った。反応終了後、分液を行い、反応混合物の水洗を水が中性になるまで行った後、反応液中のクロロホルムをストリップし、更に残さをメタノール 100 ml に溶解し、水 5 リットルに滴下し、白色の沈殿物を得た。沈殿物の水洗を 5 回繰り返した後、ろ過し、40℃以下で真空乾燥したところ、メトキシメチル化したポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン (3) 20 g が得られた。

【0075】

【化16】

¹H-NMRによる分析の結果

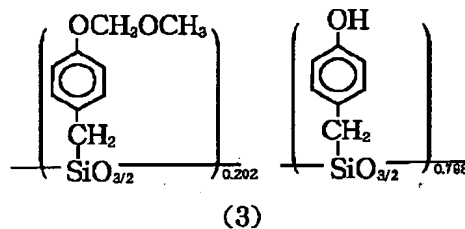


ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン (1) (分子量; 5,000) 25 g (ヒドロキシベンジル基: 0.16 mol 相当) をアセトン 40 g に溶解し、触媒のピリジニウムトシレート 5.6 g を添加した。次に氷浴で冷却しながら、エチルビニルエーテル (4) 9.2

セスキオキサンのメトキシメチル化

【0074】

【化15】



①; 5.1 ppm

②; 1.4 ppm

③; 1.5~2.0 ppm, Broad

④; フェニル基 6~7 ppm, Broad

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の結果

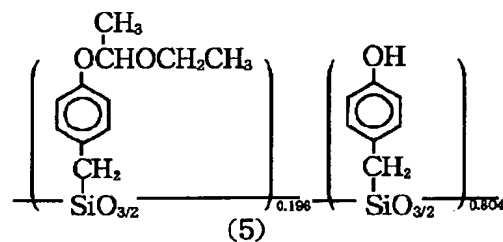
ポリマー (3) の分子量; 5,050 (ポリスチレン換算)

20 メトキシメチル化率; 20.2%

【0076】【実施例2】ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのエトキシエチル化

【0077】

【化17】



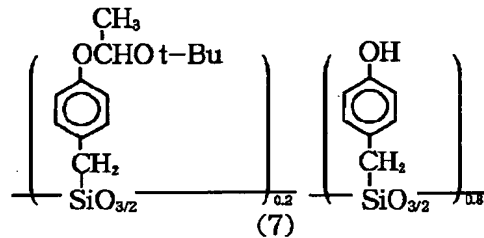
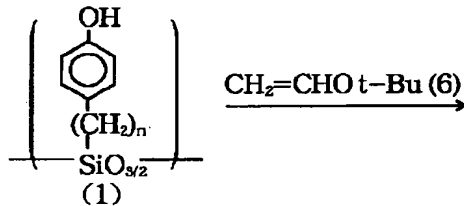
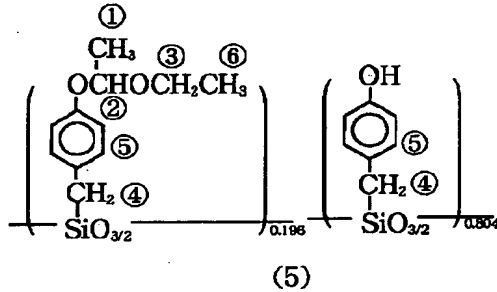
g (0.128 mol) をアセトン 30 ml に溶解したもの温度が 10℃を越えないように約2時間かけて添加した。氷浴を外して、更に室温で10時間、撹拌熟成を行った。反応終了後、反応液中のアセトンをストリップし、更に残さをメタノール 100 ml に溶解し、水 5

リットルに滴下し、白色の沈殿物を得た。沈殿物の水洗を5回繰り返した後、ろ過し、40℃以下で真空乾燥したところ、エトキシエチル化したポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン(5) 2.2 gが得られた。

【0078】

【化18】

¹H-NMRによる分析の結果

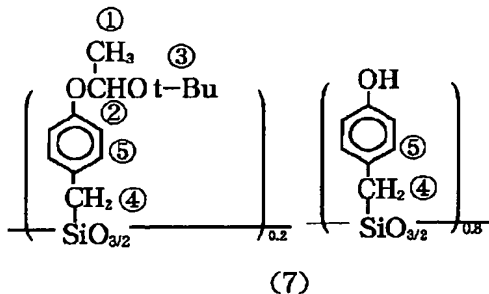


実施例2で用いたエチルビニルエーテルの代わりに、tert-ブチルビニルエーテル 12.8 gを用いる以外は、実施例2と同様な反応を行ったところ、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのtert-ブトキシエチル化したポリマー(7)が2.1 g得られた。

【0081】

【化20】

¹H-NMRによる分析の結果



①; 1.5 ppm

②; 5.9 ppm, Broad

③; 3.6 ppm, Broad

④; 1.5~2.0 ppm, Broad

⑤; フェニル基 6~7 ppm, Broad

⑥; 1.2 ppm

GPCの結果

ポリマー(5)の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)

10 エトキシエチル化率: 19.6%

【0079】【実施例3】ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのtert-ブトキシエチル化

【0080】

【化19】

①; 1.4 ppm

②; 5.5 ppm, Broad

③; 1.2 ppm

④; 1.5~2.0 ppm, Broad

30 ⑤; フェニル基 6~7 ppm, Broad

GPCの結果

ポリマー(7)の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)

tert-ブトキシエチル化率: 20.0%

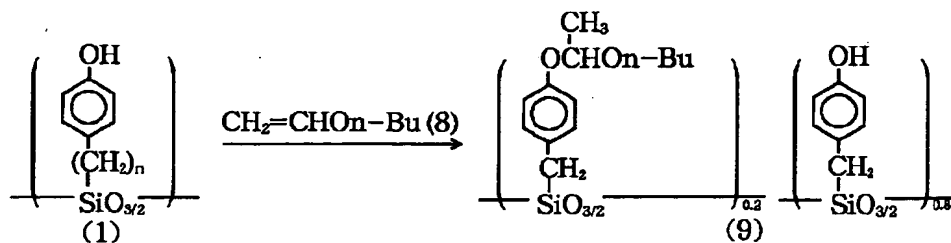
【0082】【実施例4】ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのn-ブトキシエチル化

【0083】

【化21】

23

24



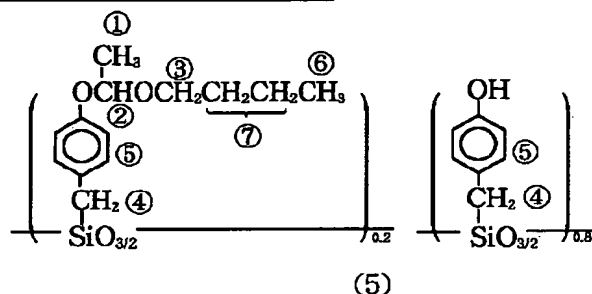
実施例2で用いたエチルビニルエーテルの代わりに、
 n-ブチルビニルエーテル12.8gを用いる以外は、実
 施例2と同様な反応を行ったところ、ポリヒドロキシベ
 ンジルシルセスキオキサン_nのn-ブトキシエチル化した

ポリマー(9)が20g得られた。

【0084】

【化22】

¹H-NMRによる分析の結果



①; 1.4 ppm

②; 5.4 ppm, Broad

③; 2.0 ppm, Broad

④; 1.5~2.0 ppm, Broad

⑤; フェニル基 6~7 ppm, Broad

⑥; 1.0 ppm, Broad

⑦; 1.3~1.6 ppm, Broad

GPCの結果

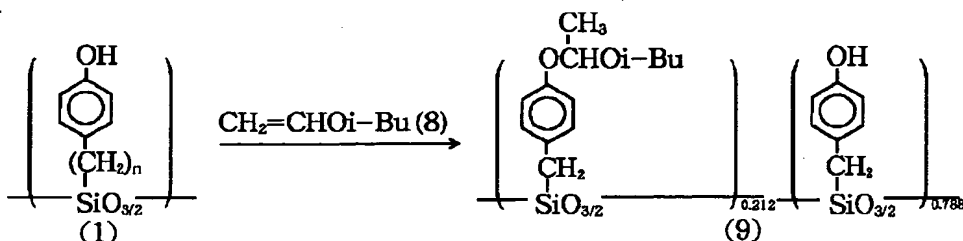
ポリマー(7)の分子量: 5,010 (ポリスチレン換
 算)

n-ブトキシエチル化率; 20.0%

【0085】〔実施例5〕ポリヒドロキシベンジルシル
 セスキオキサン_nのi s o-ブトキシエチル化

【0086】

30 【化23】

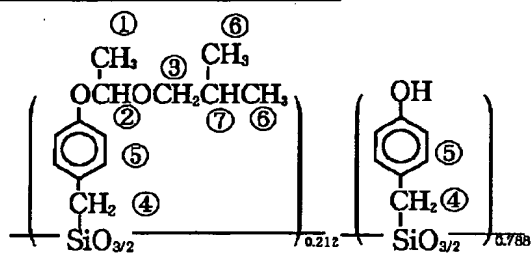


実施例2で用いたエチルビニルエーテルの代わりに、
 n-ブチルビニルエーテル12.8gを用いる以外は、実
 施例2と同様な反応を行ったところ、ポリヒドロキシベ
 ンジルシルセスキオキサン_nのi s o-ブトキシエチル化

したポリマー(9)が20g得られた。

【0087】

【化24】

$^1\text{H-NMR}$ による分析の結果

10

(9)

- ①: 1.4 ppm
 ②: 5.3 ppm, Broad
 ③: 1.8~2.2 ppm, Broad
 ④: 1.5~2.0 ppm, Broad
 ⑤: フェニル基 6~7 ppm, Broad
 ⑥: 0.9 ppm
 ⑦: 1.6~2.0 ppm

GPCの結果

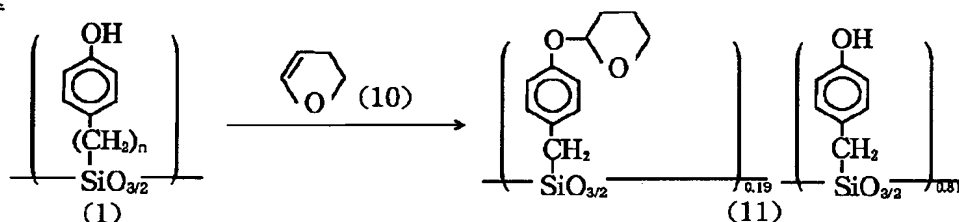
ポリマー (9) の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)

iso-ブトキシエチル化率: 20.0%

【0088】〔実施例6〕ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンへのテトラヒドロフラニル化

【0089】

【化25】

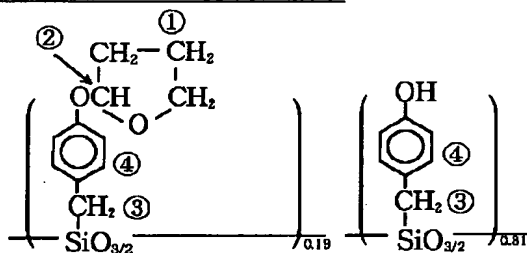


実施例2で用いたエチルビニルエーテルの代わりに、
 2,3-ジヒドロピラン8.8gを用いる以外は、実施
 例2と同様な反応を行ったところ、ポリヒドロキシベン
 ジルシルセスキオキサンのテトラヒドロフラニル化した³⁰

ポリマー (11) が20g得られた。

【0090】

【化26】

 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果

40

(11)

- ①: 1.2~2 ppm, Broad
 ②: 5~6 ppm, Broad
 ③: 1.5~2.0 ppm, Broad
 ④: フェニル基 6~7 ppm, Broad

GPCの結果

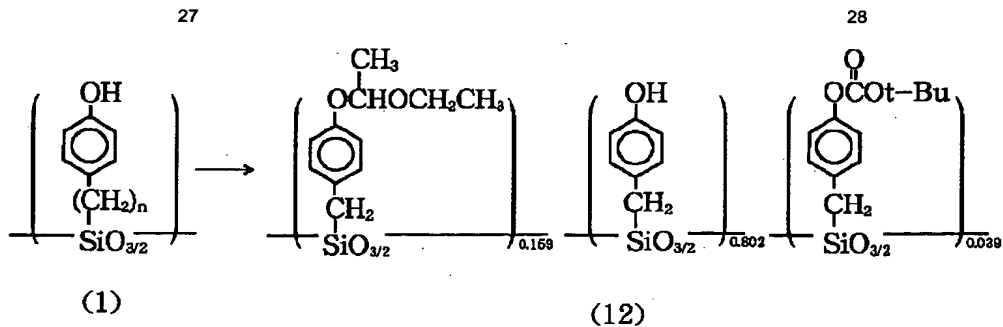
ポリマー (7) の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)

テトラヒドロフラニル化率: 19.0%

【0091】〔実施例7〕ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのtert-ブチルカルボニル化及びエトキシエチル化

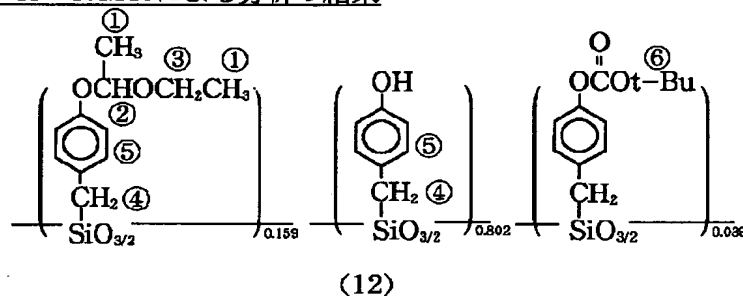
【0092】

【化27】



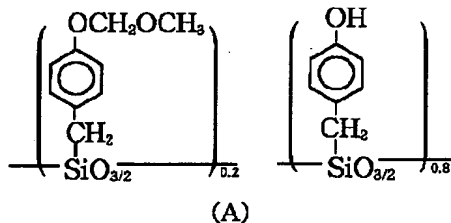
上記単位からなるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン (1) (分子量; 5,000) 25 g (ヒドロキシベンジル基: 0.16 mol 相当) をピリジン 250 g に溶解し、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチルを1.37 g (0.006 mol、水酸基に対して約4 mol %) を添加した。添加と同時にガスが発生したが、窒素気流中で2時間反応させた。反応液のピリジンをストリップした後、メタノール100 ml に溶解して水5リットルに滴下し、白色の沈殿物を得た。沈

¹H-NMRによる分析の結果



- ①; 1.5 ppm
 ②; 5.9 ppm
 ③; 3.6 ppm
 ④; 1.5~2.0 ppm, Broad
 ⑤; フェニル基 6~7 ppm, Broad
 ⑥; tert-ブチル基 1.7~1.8 ppm

GPCの結果



ベース樹脂 上記式 (A) で表されるポリシロキサン
 トリ (p-tert-ブトキシフェニル) トリフルオロメタンスルフォネート

1-エトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液をシリコン基板上に塗布し、ホットプレート上にて100℃で1分ブリークした。膜厚は0.35 μmであった。KrFエキシマレーザーで露

10 殿物の水洗を5回繰り返した後、ろ過し、アセトン40 g に溶解させた。

【0093】この後、エチルビニルエーテル7.36 g (0.010 mol) と実施例2と同様な方法で反応を行い、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンの水酸基にtert-ブチルカルボニル基とエトキシエチル基を導入したポリマーを得ることができた。

【0094】

【化28】

30 ポリマー (12) の分子量: 5,030 (ポリスチレン換算)

エトキシエチル化率; 15.9%

tert-ブチルカルボニル化率; 3.9%

【0095】 [実施例8]

【0096】

【化29】

分子量; 5,200

96重量部

4重量部

600重量部

光後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の水溶液で1分間現像を行い、水で30秒リンスした。

【0097】本レジスト材料は、ポジ型の特性を示し、遠紫外線であるKrFエキシマレーザー光（波長248 nm）で評価した場合のEtH感度は3.2 mJ/cm²であった。ここで用いたベース樹脂は、現像液に対して40 nm/secの溶解速度を示した。一方、本レジスト材料の未露光部の溶解速度は1.8 nm/secを有した。

【0098】シリコン基板上的KrFエキシマレーザーでは、0.22 μmのラインアンドスペースパターンを解像することができ、基板に対して垂直な側壁を持つパターンが形成できた。

【0099】次に、シリコンウェハに下層レジスト材料として、OFPR800（東京応化社製）を2.0 μmの厚さに塗布し、200℃で5分間加熱し、硬化させた。この下層レジスト膜上に本レジスト材料を上述と同様な方法で約0.35 μmの厚さに塗布し、プリベークした。次いでKrFエキシマレーザー露光、現像を行い、パターンを下層レジスト膜上に形成した。この時、下層レジスト膜に対して垂直なパターンを得ることができ、裾ひきの発現を認めることはなかった。

【0100】その後、平行平板型スパッタエッチング装置で酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト膜のエッチング速度が150 nm/

minであるのに対し、本レジスト膜は3 nm/min以下であった。15分間エッチングすることによって本レジスト膜に覆われていない部分の下層レジスト膜は完全に消失し、2 μm以上の厚さの2層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

ガス流量：50 sccm, ガス圧：1.3 Pa,
rfパワー：50 W, dcバイアス：450 V

【0101】〔実施例9～13及び比較例〕実施例8と同様な組成で、下記式（B）～（F）で示されるポリマーをポリマー（A）の代わりにそれぞれ用いてレジスト溶液を調製した。

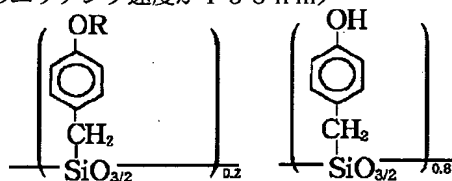
【0102】シリコン基板上でのKrFエキシマレーザー露光の感度、解像性、並びに上記実施例8で使用した下層レジスト膜上での解像性を表1に示す。

【0103】比較のため、実施例8と同様な組成で、下記式（G）で示されるポリマーをポリマー（A）の代わりにそれぞれ用いてレジスト溶液を調製した。

【0104】シリコン基板上でのKrFエキシマレーザー露光の感度、解像性、並びに実施例8で使用した下層レジスト膜上での解像性を表1に示す。

【0105】

【化30】



ポリマー（B）； R； $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 分子量； 5, 100

ポリマー（C）； R； $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHOt-Bu} \end{array}$ 分子量； 5, 300

ポリマー（D）； R； $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHOn-Bu} \end{array}$ 分子量； 5, 150

ポリマー（E）； R； $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHOi-Bu} \end{array}$ 分子量； 5, 200

ポリマー（F）； R； 分子量； 5, 200

ポリマー（G）； R； $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{OCOt-Bu} \end{array}$ (= t-Boc基)

【0106】

【表1】

	ポリマー	シリコン基板上解像性			下層レジスト上解像性
		感度 mJ/cm ²	解像力 μm	パターンプロファイル	パターンプロファイル
実施例8	A	3.2	0.22	矩形	矩形 裾ひきなし
実施例9	B	3.2	0.22	矩形	矩形 裾ひきなし
実施例10	C	2.5	0.22	矩形	矩形 裾ひきなし
実施例11	D	3.0	0.22	矩形	矩形 裾ひきなし
実施例12	E	3.0	0.22	矩形	矩形 裾ひきなし
実施例13	F	4.0	0.22	矩形	矩形 裾ひきなし
比較例	G	3.5	0.25	矩形 表面難溶層発現	テーパー、裾ひき激し

【手続補正書】

【提出日】平成7年11月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

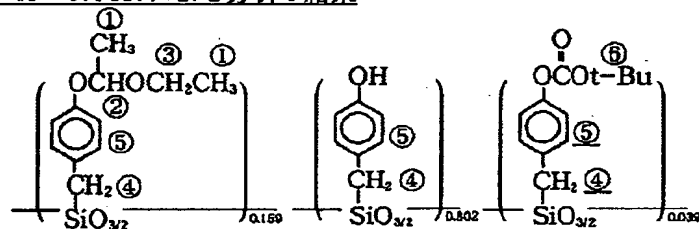
【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正内容】

【0094】

【化28】

¹H-NMRによる分析の結果

(12)

①; 1.5 ppm

②; 5.9 ppm

③; 3.6 ppm

④; 1.5~2.0 ppm, Broad

⑤; フェニル基 6~7 ppm, Broad

⑥; tert-ブチル基 1.7~1.8 ppm

GPCの結果

ポリマー(12)の分子量: 5,030 (ポリスチレン換算)

エトキシエチル化率: 15.9%

tert-ブチルカルボニル化率: 3.9%

【手続補正書】

【提出日】平成8年9月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】イトー(Ito)らが、ポリヒドロキシシチレンのOH基をtert-ブトキシカルボニル基(t-Boc基)で保護したPBOCSTという樹脂に、オ

ニウム塩の酸発生剤を加えた化学増幅型のレジスト材料を提案して以来、種々の高感度で高解像度のレジスト材料が開発されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

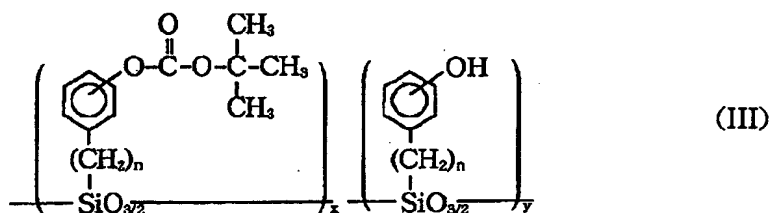
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【化4】



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

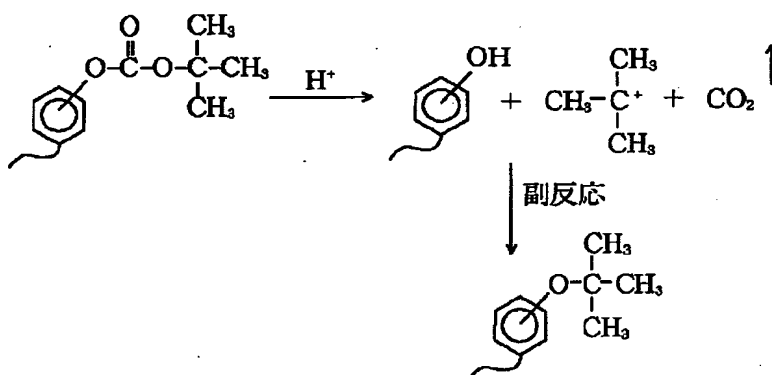
【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】

【化5】



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】次に、ポリ（p-ヒドロキシベンジル）シルセスキオキサン（ポリ（p-ヒドロキシベンジル）シルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をアセタール化して保護するが、上記（i）の基-CR¹R²OR³中のR¹、R²が共に水素原子の場合は、塩基存在下、C1-CH₂-O-R³のようなクロルメチルエーテルを反応させることによって、アセタール化できる。このとき、塩基はシロキサン結合を切断しない程度のものが好ましく、Na₂CO₃などを好ましく用いることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】一方、上記（i）の基-CR¹R²OR³中のR¹、R²がアルキル基の場合や、上記（ii）の環状アセタールの場合、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムp-トルエンスルホネートといった、酸性触媒存在下、相当するビニルエーテル類を反応させることで得ることができる。すなわち、使用できるビニルエーテル類として、下記のもの挙げられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】また、ポリ（p-ヒドロキシベンジル）シルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部に酸不安定基を導入する場合には、以下のように行う。即ち、tert-ブトキシカルボニル化の場合には、ピリジン溶液中で二炭酸ジtert-ブチル反応させることにより容易に行うことができ、tert-ブトキシカルボニルメチル化の場合には、tert-ブチルプロモ酢酸エステルと炭酸カリウムのような塩基存在下で反応させることができる。これらは、上述のアセタール化の前後どちらでも行うことができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】従って、更に好ましく用いられる酸発生剤のオニウム塩として、上記一般式（IV）のRの少なくとも一つがR'₃CO-（R'は炭素数1~10のアルキル基、アリール基等の置換又は非置換の一価炭化水素基）で示されるtert-アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、あるいはtert-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたフェニル基のオニウム塩が好ましく用いられる。これらのオニウム塩は汎

用なレジスト溶剤に容易に溶解し、かつシリコンポリマーとの相溶性が良いことだけでなく、露光後の溶解性が優れることが特長で、パターンが基板に対し垂直に形成できる。このとき、一般式(IV)のRの少なくとも一つはtert-アルコキシフェニル基、tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル基、あるいはtert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル基であるため、露光そして熱処理時にフェノール性水酸基もしくはカルボン酸を生じ、このため露光後の溶解性が改善される。一般にオニウム塩は溶解阻害効果を示すが、これらのオニウム塩は露光後、溶解促進効果を有する。このため、露光前後の溶解速度差を大きくできるので好ましく使用

される。tert-アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、あるいはtert-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換されたRの数は多いほど溶解性が優れる傾向にある。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

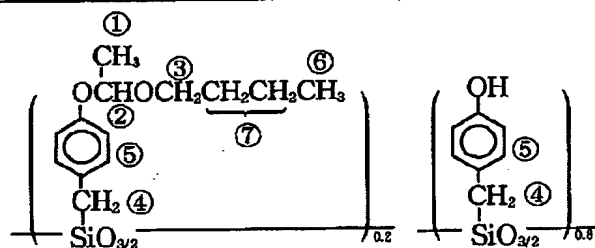
【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】

【化22】

¹H-NMRによる分析の結果



(9)

①: 1.4 ppm

②: 5.4 ppm, Broad

③: 2.0 ppm, Broad

④: 1.5~2.0 ppm, Broad

⑤: フェニル基 6~7 ppm, Broad

⑥: 1.0 ppm, Broad

⑦: 1.3~1.6 ppm, Broad

GPCの結果

ポリマー(7)の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)

n-ブトキシエチル化率: 20.0%

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

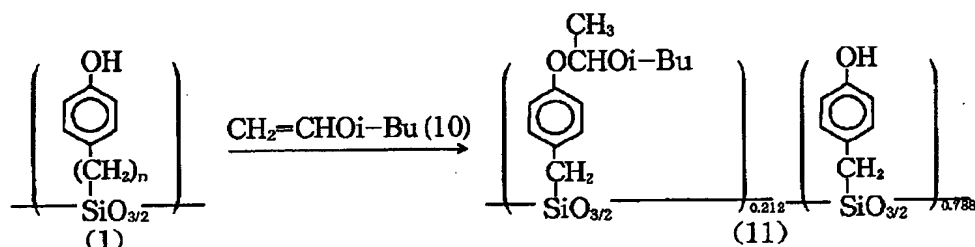
【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】

【化23】



実施例2で用いたエチルビニルエーテルの代わりに、iso-ブチルビニルエーテル12.8gを用いる以外は、実施例2と同様な反応を行ったところ、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのiso-ブトキシエチル化したポリマー(11)が20g得られた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

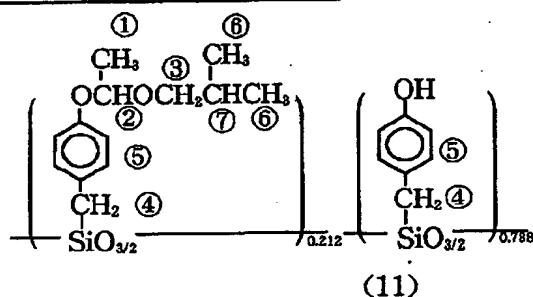
【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正内容】

【0087】

【化24】

$^1\text{H-NMR}$ による分析の結果

- ①; 1.4 ppm
 ②; 5.3 ppm, Broad
 ③; 1.8~2.2 ppm, Broad
 ④; 1.5~2.0 ppm, Broad
 ⑤; フェニル基 6~7 ppm, Broad
 ⑥; 0.9 ppm
 ⑦; 1.6~2.0 ppm

i s o-ブトキシエチル化率; 20.0%

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

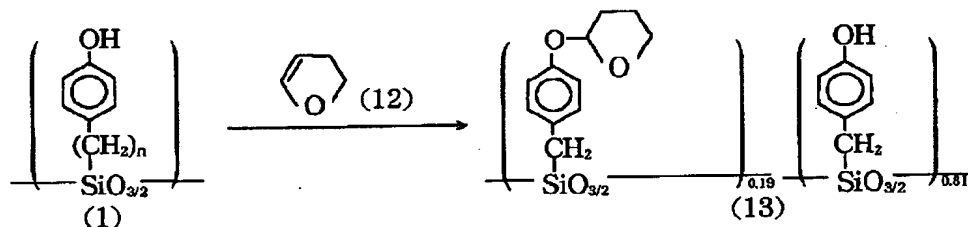
【補正内容】

【0089】

【化25】

GPCの結果

ポリマー(9)の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)



実施例2で用いたエチルビニルエーテルの代わりに、2,3-ジヒドロピラン8.8gを用いる以外は、実施例2と同様な反応を行ったところ、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのテトラヒドロフラニル化したポリマー(13)が20g得られた。

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

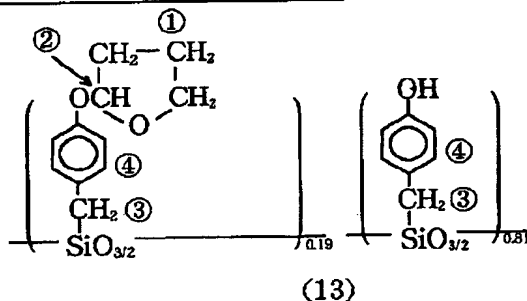
【補正内容】

【0090】

【化26】

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果

- ①; 1.2~2 ppm, Broad
 ②; 5~6 ppm, Broad
 ③; 1.5~2.0 ppm, Broad
 ④; フェニル基 6~7 ppm, Broad

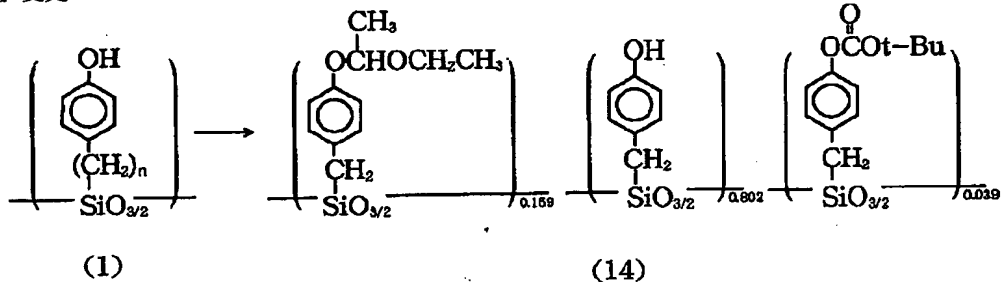
GPCの結果

ポリマー(7)の分子量: 5,010 (ポリスチレン換算)

テトラヒドロフラニル化率; 19.0%

【手続補正 13】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0092
 【補正方法】変更

【補正内容】
 【0092】
 【化27】

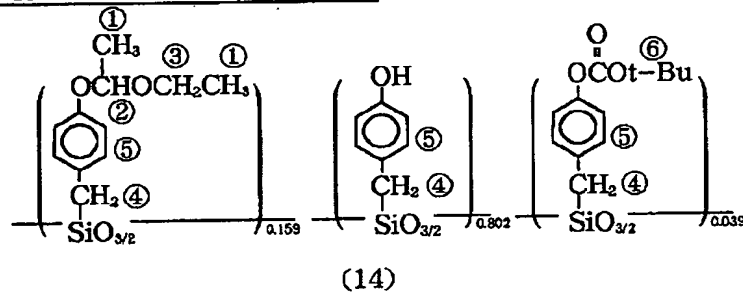


上記単位からなるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン (1) (分子量; 5,000) 25g (ヒドロキシベンジル基: 0.16mol 相当) をピリジン 250g に溶解し、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチルを 1.37g (0.006mol、水酸基に対して約 4mol%) を添加した。添加と同時にガスが発生したが、窒素気流中で 2 時間反応させた。反応液のピリジンをストリップした後、メタノール 100ml に溶解して水 5リットルに滴下し、白色の沈殿物を得た。沈殿物の水洗を 5 回繰り返した後、ろ過し、アセトン 40

g に溶解させた。

【手続補正 14】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0094
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0094】
 【化28】

¹H-NMR による分析の結果



- ①: 1.5 ppm
- ②: 5.9 ppm
- ③: 3.6 ppm
- ④: 1.5~2.0 ppm, Broad
- ⑤: フェニル基 6~7 ppm, Broad
- ⑥: tert-ブチル基 1.7~1.8 ppm

GPCの結果

ポリマー (12) の分子量: 5,030 (ポリスチレン換算)
 エトキシエチル化率: 15.9%
 tert-ブチルカルボニル化率: 3.9%

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/30

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

FI

G03F 7/30

H01L 21/30

技術表示箇所

502R

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内